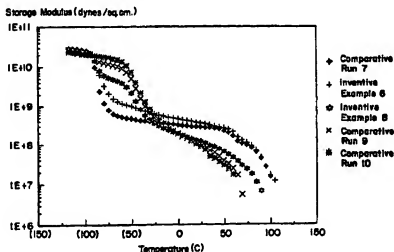




INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08L 53/02, 23/16 // (C08L 53/02, 23/16) (C08L 23/16, 53/02)		A1	(11) International Publication Number: WO 95/33006
		(43) International Publication Date: 7 December 1995 (07.12.95)	
(21) International Application Number: PCT/US95/06903		(81) Designated States: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, UZ, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO patent (KE, MW, SD, SZ, UG).	
(22) International Filing Date: 1 June 1995 (01.06.95)		Published <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(30) Priority Data: 08/252,489 1 June 1994 (01.06.94) US 08/298,238 29 August 1994 (29.08.94) US			
(71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640 (US).			
(72) Inventors: BETSO, Stephen, R., Bergstrasse 14, CH-8110 Horgen (CH). GUEST, Martin, J.; Fahrenheitlaan 10, NL-Termeuzen (NL). VAN DEN BERGHEN, Peter, F., M.; Achtereindstraat 23, NL-Graauw (NL). BATISTINI, Antonio; Schuergstrasse 67, CH-Zürich (CH). AHMED, Wasif, K.; 1715 Blue Heather Land, Fresno, TX 77545 (US). HO, Thol, H.; 54 Orchid Court, Lake Jackson, TX 77566 (US). KNIGHT, George, W.; 1618 North Road, Lake Jackson, TX 77566 (US). PARIKH, Deepak, R.; 59 Trillium Court, Lake Jackson, TX 77566 (US). PATEL, Rajen, M.; 114 Scarlet Oak, Lake Jackson, TX 77566 (US).			
(74) Agent: WHITE, L. Wayne; The Dow Chemical Company, Patent Dept., B-1211, 2301 Brazosport Boulevard, Freeport, TX 77541 (US).			

(54) Title: THERMOELASTIC BLEND COMPOSITIONS



(57) Abstract

The present invention is at least a two-component thermoplastic elastomeric blend composition comprising at least one styrenic block copolymer wherein the composition has essentially the same comparative elasticity, high temperature serviceability and hardness as the unmodified, undiluted (neat) block copolymer portion of the composition. The composition also shows enhanced thermal stability and processibility and is well suited for fabricating elastic moldings, films and fibers as well as for formulating with asphalt, adhesives and sealants. The novel thermoplastic elastomeric blend composition comprises (a) from 50 to 99 percent by weight of at least one styrenic block copolymer and (b) 1 to 50 percent by weight of at least one homogeneously branched ethylene interpolymers having a density from 0.855 g/cc to 0.905 g/cc, wherein the ethylene interpolymers in the amount employed is a substantially inert extender of the styrenic block copolymer and the composition is characterized as having (i) storage moduli throughout the range of -26 °C to 24 °C of less than 3.5×10^9 dynes/cm², (ii) a ratio of storage modulus at -26 °C to storage modulus at 24 °C of less than 4, and (iii) storage moduli at -26 °C and 24 °C 0.2 to 3 times higher than the storage moduli at -26 °C and 24 °C, respectively, of the neat block copolymer portion of the composition.

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95193820.7

[51] Int. Cl.⁶

C08L 53/02

C08L 23/16

// (C08L53/02, 23:16)

(C08L23/16, 53:02)

[43]公开日 1997年6月11日

[11] 公开号 CN 1151750A

[22]申请日 95.6.1

[30]优先权

[32]94.6.1 [33]US[31]08/252,489

[32]94.8.29 [33]US[31]08/298,238

[86]国际申请 PCT/US95/06903 95.6.1

[87]国际公布 WO95/33006 英 95.12.7

[85]进入国家阶段日期 96.12.27

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安

[72]发明人 S·R·比索 M·J·盖斯特

P·F·M·万丹博格翰

A·巴恩斯逊尼 W·K·阿麦德

T·H·霍 G·W·尼特

D·R·帕里克 R·M·帕泰尔

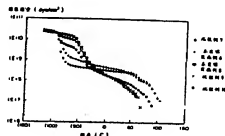
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 周中琦

权利要求书 4 页 说明书 32 页 附图页数 13 页

[54]发明名称 热弹性共混组合物

[57]摘要

本发明为包括至少一种苯乙烯类嵌段共聚物的至少二组分热弹性弹性体组合物，其中组合物基本上具有与组合物的未改性、未稀释的（净）嵌段共聚物部分相当的弹性、高温耐用性和硬度。该组合物还显示增强的热稳定性和加工性并特别适合二次加工为弹性模塑制品、膜和纤维以及为沥青、添加剂和密封剂一起配制。该新热弹性弹性体共混组合物包括（a）50至99%（重量）的至少一种苯乙烯类嵌段共聚物，和（b）1至50%（重量）的密度为0.855至0.905g/cc的至少一种均相化了的乙烯共聚物，其中所用的一定量的乙烯共聚物是苯乙烯类嵌段共聚物的基本上惰性的增量剂且组合物具有如下特点：（i）在-26℃至24℃范围内的储能模量低于 $3.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ，（ii）-26℃时的储能模量与24℃时的储能模量的比小于4，和（iii）在-26℃和24℃时的储能模量分别高于组合物净嵌段共聚物部分储能模量的0.2至3倍。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种热塑性弹性体共混组合物, 它包括 (a) 按总组合物重量计的 50 至 99 % (重量) 的至少一种苯乙烯类嵌段共聚物, 和 (b) 按总组合物重量计的 1 至 50 % (重量) 的至少一种基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物, 其中基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物包括至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃并具有如下特征:

- i. 密度为 0.855 g/cc 至 0.905 g/cc,
- ii. 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 %,
- iii. 单一熔点, 由差示扫描量热法 (DSC) 测量,
- iv. 熔体流动比, $I_{10}/I_2, \geq 5.63$,
- v. 分子量分布, M_w/M_n , 由方程: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 定义, 和
- vi. 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同 I_2 和 M_w/M_n 的线型乙烯/ C_3 - C_{20} α -烯烃共聚物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少大 50 %.

2. 权利要求 1 的组合物, 其中基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物是苯乙烯嵌段共聚物的基本上惰性的增量剂且组合物具有如下特征:

- i 在 -26 °C 至 24 °C 范围内的储能模量低于 3.5×10^9 达因/cm²,
- ii -26 °C 时的储能模量与 24 °C 时的储能模量的比小于 4, 和
- iii 在 -26 °C 和 24 °C 时的储能模量分别高于组合物净嵌段共聚物部分在 -26 °C 和 24 °C 时的储能模量的 0.2 至 3 倍.

3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物的另一特征在于沿聚合物骨架具有 0.01 个长链支链/1000 个碳原子至 3 个长链支链/1000 个碳原子.

4. 权利要求 1 的组合物, 其中至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃选自 1-丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯.

5. 权利要求4的组合物，其中乙烯共聚合物是乙烯与1-辛烯的共聚合物。
6. 权利要求1的组合物，其中基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚物的密度范围为0.86 g/cc至0.89 g/cc。
7. 权利要求1的组合物，其中苯乙烯类片段为苯乙烯。
8. 权利要求1的组合物，其中苯乙烯类嵌段共聚物选自苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯和苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯。
9. 权利要求1的组合物，其中苯乙烯类嵌段共聚物具有至少一个橡胶单体片段。
10. 权利要求9的组合物，其中橡胶单体片段是不饱和的。
11. 权利要求10的组合物，其中橡胶片段选自丁二烯和异戊二烯。
12. 权利要求9的组合物，其中橡胶单体片段是饱和的。
13. 权利要求12的组合物，其中橡胶片段选自乙烯-丁烯和乙烯-丙烯。
14. 权利要求1的组合物，其中苯乙烯类嵌段共聚物选自线型二嵌段、线型三嵌段聚合物、星形二嵌段聚合物和星形三嵌段聚合物。
15. 权利要求1的组合物，它包括按总组合物重量计的60至95%（重量）的一种苯乙烯类嵌段共聚物，和按总组合物重量计的5至40%（重量）的一种乙烯共聚合物。
16. 一种热塑性弹性体共混组合物，它包括(a)按总组合物重量计的70至90%（重量）的含10至35%（重量）苯乙烯的苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物，和(b)按总组合物重量计的10至30%（重量）的密度为0.865至0.885 g/cc的一种基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚合物，其中组合物具有如下特征：

- i 在-26℃至24℃范围内的储能模量低于 3.5×10^9 达因/cm²，
 - ii -26℃时的储能模量与24℃时的储能模量的比小于3，和
 - iii 在-26℃和24℃时的储能模量分别高于组合物净嵌段共聚物部分在-26℃和24℃时的储能模量的0.2至3倍，
- 其中基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚合物具有如下特征：

- i. 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 % ,
 - ii. 单一熔点, 由差示扫描量热法 (DSC) 测量,
 - iii. 熔体流动比, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,
 - iv. 分子量分布, M_w/M_n , 由方程: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) \cdot 4.63$ 定义, 和
 - v. 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同 I_2 和 M_w/M_n 的线型乙烯/ C_3 - C_{20} α -烯烃共聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少大 50 %.
17. 权利要求 15 的组合物, 其中 25 % (重量) 的总组合物是苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物。
18. 权利要求 15 的组合物, 其中 25 % (重量) 的总组合物是苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物。
19. 权利要求 15 的组合物, 其中 25 % (重量) 的总组合物是苯乙烯/乙烯-丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物。
20. 权利要求 15 的组合物, 其中 25 % (重量) 的总组合物是苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯嵌段共聚物。
21. 一种热塑性弹性体共混组合物, 它包括(a)按总组合物重量计的 50 至 99 % (重量) 的至少一种苯乙烯类嵌段共聚物和(b)按总组合物重量计的 1 至 50 % (重量) 的至少一种均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚合物, 其中均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚合物包括至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃并且具有如下特征:
- i. 密度为 0.855 g/cc 至 0.905 g/cc ,
 - ii. 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 % ,
 - iii. 单一熔点, 由差示扫描量热法 (DSC) 测量。
22. 一种生产膜、纤维或模塑制品形式的制品的方法, 包括:
- (a) 提供一种组合物, 它包括(a)按总组合物重量计的 99 至 50 % (重量) 的至少一种苯乙烯类嵌段共聚物和(b)按总组合物重量计的 1 至 50 % (重量) 的至少一种基本线型的乙烯/ α -烯烃共聚合物, 其中基本线型的乙烯/ α -烯烃共聚合物包括至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃并且具有如下特征:
- i. 密度为 0.855 g/cc 至 0.905 g/cc ,

- ii. 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 % ,
- iii. 单一熔点, 由差示扫描量热法 (DSC) 测量,
- iv. 熔体流动比, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,
- v. 分子量分布, M_w/M_n , 由方程: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 定义, 和
- vi. 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同 I_2 和 M_w/M_n 的线型乙烯/ C_3 - C_{20} α -烯烃共聚物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少大 50 % ;
- (b) 将组合物加热至足以使组合物形成制品的温度;
- (c) 将加热的组合物制成膜、纤维或模塑制品; 和
- (d) 收集膜、纤维或模塑制品或传输膜、纤维或模塑制品以进一步加工。

热弹性共混组合物

本发明涉及含有基本上惰性的热弹性增量剂的热塑性弹性体组合物。本发明特别涉及包括与均相乙烯共聚合物共混的苯乙烯嵌段聚合物的热塑性弹性体组合物。

苯乙烯嵌段共聚物是用途非常广泛的热塑性弹性体，在工业上广泛用于热塑性树脂和热塑性工程塑料的抗冲击改性或用于使不同类型的树脂相容化。苯乙烯嵌段共聚物被认为是不需要硫化而在宽的使用温度范围内具有优良弹性的非常柔软而有力的弹性体。因其独特的分子结构和多用途，苯乙烯嵌段共聚物用途广泛，如用作可模塑制品、汽车内外部件和医用设备。

具有线型、二嵌段、三嵌段和星型分子结构的苯乙烯嵌段共聚物是可以得到的。每个聚合物分子由苯乙烯嵌段片段和橡胶单体嵌段片段构成。橡胶片段可分别由饱和或不饱和单体单元如乙烯/丁烯和乙烯/丙烯，或丁二烯和异戊二烯构成。与由不饱和橡胶单体片段构成的共聚物相比，具有饱和和橡胶单体片段的苯乙烯嵌段共聚物通常显示改进的热、氧化和加工稳定性，改进的透明性，更好的耐天候老化性和较高的使用温度。

虽然苯乙烯嵌段共聚物非常有用，但它们具有很多缺陷。这些材料生产相当昂贵，并且因其生产非常困难因此经常供不应求。不容易与这些嵌段共聚物掺混的聚合物组分（例如常规聚乙烯）的共混物呈现不良机械性能，特别是破损性能和较差的与延性相关的性能，如断裂拉伸伸长。此外，由于其颗粒或粒料在加热下不能容易地熔化和熔融在一起，因此具有饱和橡胶单体片段的苯乙烯嵌段共聚物配料和加工相当困难。在常规设备如班伯里混炼机中加工通常具有初始诱导或迟延期的特征，这样增加了加工成本。对于另一缺点，这种实际上构成额外热史的迟延可导致共聚物综合热和加工不稳定性。

由于高原料成本、原料短缺和加工困难，因此需要提供一些共混物组

分，这些组分能够增加苯乙烯嵌段共聚物的供给量，同时基本上不改变后者重要的弹性。还需要提供具有饱和橡胶嵌段共聚物和其它聚合物组分的苯乙烯嵌段共聚物的共混物，所述其它聚合物组分在提供透明共混物条件下保持或改进了嵌段共聚物的性能。还需要改进具有饱和橡胶单体片段的苯乙烯嵌段共聚物的 U.V.稳定性和耐磨性，同时提供起加工助剂作用或熔融促进剂作用的物料组分，由此可基本上缩短与热加工具有饱和橡胶单体片段的苯乙烯嵌段共聚物相关的迟延期。此外，需要改进具有不饱和橡胶单体嵌段片段的嵌段共聚物的性能，且无具有饱和橡胶单体片段的嵌段共聚物通常涉及的较高加工成本。

长期以来人们感到需要减轻上述常规热塑性弹性体材料涉及的困难，但不幸的是，现有技术中的尝试还未完全成功。现有技术中有助于使用常规热弹性材料的建议涉及硫化步骤或具有广范围配料要求的多组分组合物。例如，Shell Oil Company 在它的 Kraton 小册子中指出 Kraton 材料推测由于涉及填料、树脂和油的特定组合因此是高增量的。在该小册子的第 3 页中指出 Kraton D 配料和 Kraton G 配料含有其它合适的组分。同时，当使用其它组分（包括填料与油混合或单独使用）时，预期需要特殊操作和设备以与固体嵌段共聚物树脂均匀掺混。

当将常规热弹性材料如乙烯/醋酸乙烯酯（EVA）共聚物用作嵌段共聚物的单一组分增量剂时，最终组合物的弹性、流变性、稳定性或硬度基本上随相应嵌段共聚物的净组成而变化。其它现有技术还公开了涉及乙烯/ α -烯烃共聚物与嵌段共聚物的组合，例如 US 5,272,236 公开了基本上线型的乙烯共聚物与苯乙烯丁二烯共聚物的共混物，Plastics Technology，1994 年 8 月，p54 提及用于模塑制品的类似共混物，所述现有技术未公开可将这些材料用作基本上惰性增量剂的特殊要求，也未完全解决苯乙烯嵌段共聚物的缺陷特性。

已发现，将至少一种嵌段共聚物与特定量的至少一种具有单一 DSC 熔点的均相支化乙烯共聚物组合，得到具有与组合物的嵌段共聚物部分基本相同的弹性和硬度性能的热塑性弹性体组合物。均相支化的乙烯共聚物的特殊效果可描述为苯乙烯嵌段共聚物的基本上惰性的增量剂。

本发明的一个方面是一种热塑性弹性体组合物，它包括 (a) 按总组合

物重量计的 50 至 99 % (重量) 的至少一种苯乙烯类嵌段共聚物, 和(b) 按总组合物重量计的 1 至 50 % (重量) 的至少一种基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚合物, 其中基本上线型的乙烯/ α -烯烃共聚合物包括至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃并具有如下特点:

- i. 密度为 0.855 g/cc 至 0.905 g/cc,
- ii. 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 %,
- iii. 单一熔点, 由差示扫描量热法 (DSC) 测量,
- iv. 熔体流动比, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,
- v. 分子量分布, M_w/M_n , 由方程: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 定义, 和
- vi. 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同 I_2 和 M_w/M_n 的线型乙烯/ C_3 - C_{20} α -烯烃共聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少大 50 %.

本发明另一方面是一种热塑性弹性体共混组合物, 它包括 (a) 按总组合物重量计的 50 至 99 % (重量) 的至少一种苯乙烯类嵌段共聚物, 和(b) 按总组合物重量计的 1 至 50 % (重量) 的至少一种均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚合物, 其中均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚合物包括至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃并具有如下特点:

- i. 密度为 0.855 g/cc 至 0.905 g/cc,
- ii. 短链支化分布指数 (SCBDI) 大于 50 %,
- iii. 单一熔点, 由差示扫描量热法 (DSC) 测量.

本发明另一方面是由本发明新型的热塑性弹性体组合物制备膜、纤维和模塑制品形式的成型制品的方法。

本发明再一方面提供由本发明新型的热塑性弹性体组合物制备的薄膜、纤维和模塑制品形式的成型制品。

除了用做基本上无改变的净嵌段共聚物外, 新组合物还呈现改进的可加工性。起熔融促进剂和加工助剂作用的特定乙烯共聚合物基本上缩短了具有饱和橡胶单体单元的苯乙烯嵌段共聚物的加工延迟时间特性。

对于本发明的另一优点, 当暴露于应力如热、剪切和紫外照射下时, 新组合物相对于具有不饱和橡胶单体单元的对比苯乙烯嵌段共聚物也具有

改进的稳定性。

选取的乙烯共聚合物起基本上惰性热弹性增量剂作用是令人吃惊的，原因是虽然这些热弹性聚合物通常是弹性的，但它们的性能基本上可与嵌段共聚物的性能基本不同，并且对于这些组合物可取得良好的掺混性（尽管这些组分的具体化学性质基本上不同）。

虽然本发明不受任何特殊理论的控制，但据信令人吃惊的改进是由于可获得与弹性的、组成均匀的均相支化乙烯共聚物的独特相容性和掺混性。这种实用性和改进既不能用普通热弹性材料，例如甚至高醋酸乙烯酯含量的乙烯/醋酸乙烯酯（EVA）共聚合物，又不能用具有聚合物密度基本大于0.905 g/cc的乙烯共聚合物得到。

图1为用 Rheometrics Solid Analyzer RSA-II 测量的本发明实施例6和8及比较例7、9和10的动态储能模量与温度关系图。

图2为基于组分材料重均贡献预期的本发明实施例6和8及比较例7、9和10的动态储能模量与温度关系图。

图3为用 Rheometrics Rheometer RMS-800 在 190 °C 下测量的本发明实施例6和8及比较例7、9和10的动态复数粘度与剪切速率关系图。

图4为用 Rheometrics Solid Analyzer RSA-II 测量的本发明实施例6-10的动态储能模量与温度关系图。

图5为基于组分材料重均贡献预期的实施例6-10的动态储能模量与温度关系图。

图6为用 Rheometrics Rheometer RMS-800 在 190 °C 下测量的实施例6-10的动态复数粘度与剪切速率关系图。

图7为用 Rheometrics Solid Analyzer RSA-II 测量的本发明实施例16和18及比较例17、19和20的动态储能模量与温度关系图。

图8为用 Rheometrics Rheometer RMS-800 在 190 °C 下测量的实施例11-15的动态复数粘度与剪切速率关系图。

图9为用 Rheometrics Solid Analyzer RSA-II 测量的本发明实施例11、12和23及比较例12、24和25的动态储能模量与温度关系图。

图10为用 Haake 扭矩混炼机在 240 °C 下测量的比较例17的 Haake 扭矩响应与时间关系图。

图 11 为用 Haake 扭矩混炼机在 240 °C 下测量的本发明实施例 16 的 Haake 扭矩响应与时间关系图。

图 12 为用 Haake 扭矩混炼机在 240 °C 下测量的实施例 22 的 Haake 扭矩响应与时间关系图。

图 13 为用 Rheometrics Solid Analyzer RSA-II 测量的实施例 7、23-26 的动态储能模量与温度关系图。

新热弹性共混物组合物具有如下特征: (a) 在 -26 °C 至 24 °C 范围内的储能模量低于 3.5×10^9 dyn/cm², (b) -26 °C 时的储能模量与 24 °C 时的储能模量的比小于 4, 和 (c) -26 °C 和 24 °C 时的储能模量分别高于组合物的净嵌段共聚物部分在 -26 °C 和 24 °C 时的储能模量 0.2 至 3 倍。

苯乙烯嵌段共聚物具有苯乙烯类单元的嵌段片段和橡胶单体单元如丁二烯、异戊二烯、己二烯、戊二烯、辛二烯、乙烯/丙烯和乙烯/丁烯的嵌段片段。基本上惰性的热弹性乙烯共聚物是具有单一 DSC 熔点的均相支化乙烯共聚物, 和更优选具有如下特征的基本上线型的乙烯聚合物:

(a) 熔体流动比, $I_{10}/I_2 \geq 5.63$,

(b) 分子量分布, M_w/M_n , 由方程: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$ 定义, 和

(c) 表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同 I_2 和 M_w/M_n 的对比线型乙烯聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率至少大 50 %。

本文中使用的术语“共聚物”是指共聚物、或三元聚合物、或其类似物, 其中将至少一种其它共聚单体与乙烯聚合制备共聚物。

本文中使用的术语“热塑性”是指基本上可热挤出或热形变的聚合物或聚合物组合物 (尽管需要相对高一些的条件)。

本文中使用的术语“热弹性”是指具有弹性的热塑性树脂, 其中弹性性能表示树脂具有百分之一正割模量低于 15,000 psi, 或断裂伸长大于 450 %, 或下列动态力学储能模量 (E') 的薄膜 (即 ≤ 4 密耳):

(a) 在 -26 °C 至 24 °C 范围内的储能模量为 5×10^9 dyn/cm², 和

(b) -26 °C 时的储能模量与 24 °C 时的储能模量的比小于 8。

本文中使用的术语“弹性体的”或“弹性体”是指-26℃至24℃范围内的动态力学储能模量(E')低于 $3.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 且-26℃时的储能模量与24℃时的储能模量的比小于4的材料或组合物,其中“完全弹性的”材料的该比小于1。

本文中使用的术语“基本上惰性的热弹性增量剂”是指特定的加入量基本上不改变净嵌段共聚物的弹性、流变性、高温适用性或硬度特性的热弹性聚合物,所述净嵌段共聚物与该热弹性聚合物掺混制备本发明的新组合物。选取的热弹性的作用应使新组合物具有如下特性:(1)-26℃和24℃时的储能模量不低于相应净嵌段共聚物-26℃和24℃时储能模量的0.2倍,且不高干相应净嵌段共聚物-26℃和24℃时储能模量的3倍(即组合物在-26℃和24℃的储能模量高于组合物的相应净嵌段共聚物部分在-26℃和24℃时的储能模量的0.2至3倍),(2)在剪切速率10至100 秒^{-1} 范围内的动态复数粘度低于相应净嵌段共聚物的0至50%,和(3)与相应净嵌段共聚物相比,肖氏A硬度之差小于或等于 ± 3 个单位(用ASTM-D2240法测定)。

用于制备本发明热塑性弹性体组合物的合适的基本上惰性的热弹性增量剂是均相支化的乙烯共聚合物,更优选基本上线型的乙烯共聚合物。这些乙烯共聚合物还含有至少一种 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ α -烯烃。

术语“超低密度聚乙烯”(ULDPE)、“极低密度聚乙烯”(VLDPE)和“线型极低密度聚乙烯”(LVLDPE)已在聚乙烯领域中交替使用,用于表示密度低于或等于0.915 g/cc的线型低密度聚乙烯的聚合物分支。因此术语“线型低密度聚乙烯”(LLDP)表示密度高于0.915 g/cc的那些线型聚乙烯。仅聚合物密度低于0.905 g/cc的乙烯共聚合物才是本发明的一部分。就此而论,称为LLDPE的那些聚合物不考虑为本发明的一部分,尽管它们可用于起其它增强作用。

本文中使用的术语“异相”和“异相支化”是指常规意义上的具有相对低的短链支化分布指数的线型乙烯共聚合物。短链支化分布指数(SCBDI)定义为具有共聚单体含量在中值总摩尔共聚单体含量50%范围内的聚合物分子的重量百分数。从溶液中结晶的聚烯烃的短链支化分布指数可由公知的温度升高洗脱分级技术测定,这些技术的例子如由Wild等

人描述于 Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, P. 441(1982) 中的、L. D. Cady 描述于 “The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance,” SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, October 1-2, pp. 107-119(1985)中的, 或 US 4,798,081 中的。异相支化的线型乙烯共聚合物通常的 SCBDI 低于 30 %。

适合在本发明中使用的市售异相支化线型共聚合物的例子包括由 Dow Chemical Company 销售的 ATTANE ULDE 聚合物和由 Union Carbide Corporation 销售的 FLEXOMER VLDPE 聚合物。然而, 异相支化乙烯共聚合物不是本发明的一部分。

本文中定义的术语“均相支化”是指(1) α -烯烃共聚单体无规分布于给定分子中, (2)基本上所有的共聚物分子具有相同的乙烯与共聚单体的比例, (3)共聚合物具有窄短链支化分布的特征, 其中短链支化分布指数大于 30 %, 更优选大于 50 %, 和(4) 共聚合物基本上无可测量的高密度(结晶)聚合物级分(由已知的分级技术如涉及作为温度函数的聚合物分级洗脱方法测量)。

适用于与嵌段共聚物掺混的均相支化乙烯共聚合物可以是线型乙烯共聚合物, 但优选选自具有长链支化的基本上线型乙烯共聚合物类。适用于与嵌段共聚物掺混制备本发明热塑性弹性体组合物的均相支化线型乙烯共聚合物是无长链支化, 但具有衍生自聚合入共聚合物中的共聚单体的短链支链的乙烯聚合物, 所述短链支链在同一聚合物链内或不同聚合物链之间是均相分布的。换言之, 与使用均一支化分布聚合方法(例如由 Elston 描述于 US 3,645,992 中的)制备的线型低密度聚乙烯聚合物或线型高密度聚乙烯聚合物一样, 均相支化的线型乙烯共聚合物无长链支化。

均相支化的线型乙烯共聚合物不是本领域熟练技术人员公知的具有很多长链支链的高压、游离基引发的聚乙烯, 也不是常规的异相支化的线型低密度聚乙烯。

均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚物的制备方法不是本发明的重要方面。均相支化的线型乙烯/ α -烯烃共聚合物可按常规聚合方法用 Ziegler 型催化剂如锆和钒催化剂体系, 以及用金属茂催化剂体系如钆基催化剂体系

制备。Ewen 等人在 US 4,937,299 和 Tsutsui 等人在 US 5,218,071 中公开的方法是说明性的例子。

市售均相支化的线型共聚合物的例子包括 Mitsui Chemical Company 出售的 TAFMER 聚合物和 Exxon Chemical Company 出售的 EXACT 聚合物。然而，仅那些具有 SCBDI 大于 50 和单一 DSC 熔点特性的共聚合物适用于本发明。

本文中用于本发明的基本上线型的乙烯共聚合物如 US 5,272,236 和 US 5,278,272 中定义。用于惰性增量苯乙烯嵌段共聚合物的基本上线型的乙烯共聚合物，是那些共聚单体在给定共聚合物分子内无规分布并且在共聚合物中基本上所有的共聚合物分子具有相同的乙烯/共聚单体比的共聚合物。

用于本发明中的基本上线型的乙烯共聚合物是一类特殊的化合物，它们是完全不同的一类均相支化的乙烯聚合物。它们基本上与 Elston 在 US 3,645,992 中描述的公知的常规均相支化的线型乙烯共聚合物不同，并且它们与常规异相 Ziegler 聚合的线型乙烯聚合物类（例如用 Anderson 等人在 US4,076,698 中公开的技术制备的（例如）超低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯或高密度聚乙烯）不同，它们与高压、游离基引发的高度支化的高压聚乙烯，如低密度聚乙烯（LDPE）、乙烯-丙烯酸（EAA）共聚合物和乙烯-醋酸乙烯酯（EVA）共聚合物也不同。

用于本发明的基本上线型的乙烯共聚合物虽然具有相当窄的分子量分布，但它们具有极好的加工性。令人吃惊的是，基本上线型的乙烯共聚合物的熔体流动比（ I_{10}/I_2 ）可在宽泛范围内变化并且基本上不依赖于多分散性指数（即分子量分布 M_w/M_n ）。这种令人吃惊的性能与（例如）Elston 在 US 3,645,992 中描述的均相支化的线型乙烯共聚合物和（例如）Anderson 等人在 US4,076,698 中描述的异相支化的常规 Ziegler 聚合的线型聚乙烯共聚合物完全相反。与基本上线型的乙烯共聚合物不同，线型乙烯共聚合物（无论是均相支化的或是异相支化的）具有这样的流变性，即随着多分散性增加， I_{10}/I_2 值也增加。

基本上线型的乙烯共聚合物是具有长链支化的均相支化乙烯聚合物。长链支链具有与聚合物骨架相同的共聚单体分布，并且其长度可与聚合物

骨架的长度一样长。聚合物骨架可被 0.01 个长链支链/1000 个碳原子至 3 个长链支链/1000 个碳原子，更优选 0.01 个长链支链/1000 个碳原子至 1 个长链支链/1000 个碳原子，特别优选 0.05 个长链支链/1000 个碳原子至 1 个长链支链/1000 个碳原子取代。

长链支化可用工业上已知的常规技术，如 ^{13}C 核磁共振谱 (NMR) 技术，例如用 Randall 的方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), p. 285-297) 测量。其它两种方法是连有低角度激光散射检测器的凝胶渗透色谱法 (GPC-LALLS) 和连有差示粘度检测器的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。文献中已经充分证明了使用这些技术测定长链支链及其理论基础，例如可参见 Zimm, G.H. 和 Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301(1949) 和 Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112。

在 1994 年 10 月 4 日于 St. Louis, Missouri 召开的 The Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACCS) 会议上，The Dow Chemical Company 的 A. Willem deGroot 和 P. Steve Chum 报告了证明 GPC-DV 是定量分析基本上线型的乙烯共聚合物中存在的长链支链可用技术的数据。特别是，deGroot 和 Chum 发现了用 Zimm-Stockmayer 方程测量的长链支链在基本上线型的乙烯均聚物样品中的含量与用 ^{13}C NMR 测量的长链支链量非常相关。

deGroot 和 Chum 还发现存在的辛烯不改变聚乙烯样品在溶液中的流体动力体积，因此，通过已知辛烯在样品中的摩尔百分含量，可以计算因辛烯短链支链导致的分子量增加值。通过去叠合因 1-辛烯短链支链导致的分子量增加值，deGroot 和 Chum 证明 GPC-DV 可用于定量分析长链支链在基本上线型乙烯/辛烯中的含量，由 GPC-DV 测定的 LOG(GPC 重均分子量) 函数说明基本上线型的乙烯聚合物的长链支化状况（但不是长链支化的程度）可与高压、高度支化的低密度聚乙烯 (LDPE) 相比，但明显不同于用 Ziegler 型催化剂如钛配合物和常规均相催化剂如铑和钌配合物生产的乙烯聚合物。

对于基本上线型的乙烯共聚合物，长链支链比因将 α -烯烃加入聚合物骨架造成的短链支链长。在用于本发明的基本上线型的乙烯共聚合物中存

在的长链支化的经验效应表现为增强的流变性能，该流变性能被定量并在本文中用气体挤压式流变度测定法（GER）的结果和/或熔体流动 I_{10}/I_2 增加表示。

与术语“基本上线型的乙烯聚合物”相反，术语“线型乙烯聚合物”是指该聚合物缺少可测量或可证明的长链支链，换言之，该聚合物被平均低于 0.01 个长支链/1000 个碳原子所取代。

用于与乙烯聚合制备合适的均相支化的乙烯共聚物的合适不饱和共聚单体是烯属不饱和单体。这些共聚单体是 C_3 - C_{20} α -烯烃如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯，1-辛烯是特别优选的。除了至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃外，可与乙烯聚合的其它单体包括苯乙烯、卤素-或烷基-取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、己二烯、辛二烯和环烯烃如环戊烯、环己烯和环辛烯。均相支化的乙烯共聚物一般为共聚物，其中乙烯与一种 C_3 - C_{20} α -烯烃共聚。均相支化的乙烯共聚物最优选为乙烯与1-辛烯的共聚物。

用于本发明的乙烯共聚物的密度根据 ASTM-792 测定，一般为 0.855 克/立方厘米（g/cc）至 0.905 g/cc，优选 0.86 g/cc 至 0.89 g/cc，更优选 0.865 g/cc 至 0.885 g/cc。密度限制对于获得所需的相容性和乙烯共聚物的惰性是很重要的。密度大于 0.905 g/cc 时，乙烯共聚物通常是非弹性的。密度低于 0.855 g/cc 时，共聚物粘性非常大，并且难以加工和操作。

乙烯共聚物的分子量可方便地用根据 ASTM D-1238，Condition 190 °C/2.16 千克（kg）（以前称为“Condition E”，又称为 I_2 ）的熔体指数测量值表示。熔体流动指数与聚合物的分子量成反比。因此，分子量越高，熔体流动指数越低（尽管不是线性关系）。本文中所用的乙烯共聚物的熔体指数一般为 0.01 克/10 分钟（g/10 min.）至 100 g/10 min.，优选 0.1g/10 min. 至 40 g/10 min.，特别优选 1g/10 min. 至 10 g/10 min..

用于表征乙烯共聚物分子量的其它测量涉及较高重量的熔体流动指数的测量，例如常见的例子，ASTM D-1238, Condition 190 °C/10 kg（以前称为“Condition N”，又称为 I_{10} ）。“熔体流动比”本文中定义为较

高重量的熔体指数测量值与较低重量的测量值之比，而对于测量的 I_{10} 和 I_2 熔体指数值，熔体流动比可方便地表示为 I_{10}/I_2 。异相和均相支化的线型乙烯共聚物的 I_{10}/I_2 一般都大于 7。

与本发明中所用的基本无长链支化的线型乙烯共聚物不同，对于本文中所用的基本上线型的乙烯共聚物，熔体流动比实际上表示长链支化的程度，换言之，熔体流动比 I_{10}/I_2 越高，聚合物中长链支化越多。基本上线型的乙烯共聚物的 I_{10}/I_2 比优选为至少 5.63，更优选 5.63-20，最优选 6 至 15。

本文中定义为聚合物表观粘度（单位千泊，由气体挤出式流变仪（GER）测量）的“流变加工指数”（PI）也可用于区分基本上线型的乙烯共聚物。气体挤出式流变仪由 M. Shida, R.N. Shroff 和 L. V. Cancio 描述于 Polymer Engineering Science, Vol. 17, No. 11, p. 770 (1977) 中和由 John Dealy 描述于 Van Nostrand Reinhold Co. (1982) 年出版的“Rheometers for Molten Plastics”第 97-99 页中。GER 实验在温度 190 °C，250 至 5500 psig (17-379 巴) 的氮气压力下，用直径 0.754 mm，L/D 20:1 的模头（其入口角为 180°）进行。对于本文中所用的基本上线型的乙烯聚合物，PI 是由 GER 在表观剪切应力 $2.15 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 下测量的材料的表观粘度（单位千泊）。本文中描述的独特的基本上线型的乙烯共聚物具有的 PI 为 0.01 千泊至 50 千泊，优选 15 千泊或更低。本文中所用的基本上线型的乙烯共聚物的 PI 低于或等于具有大约相同 I_2 和 M_w/W_n 的对比线型乙烯共聚物（例如由 Elston 公开于 US 3,645,992 中的，或由 Exxon Chemical Company 以 EXACT 出售的，或由 Mitsui Chemical Company 以 TAFMER 出售的均相支化的线型共聚物）PI 值的 70 %。

为更充分地表征基本上线型的乙烯共聚物的独特流变性能，S. Lai 和 G.W. Knight 最近提出（ANTEC '93 Proceedings, INSTTE™ Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Copolymers, New Orleans, La., May 1993）另一种流变测量值：Dow Rheology Index (DRI)，它表示聚合物的“因长链支化的标准化松驰时间”。DRI 值为 0（对于无任何可测量的长链支化的聚合物，例如 TAFMER 和 EXACT）至 15，并且与熔体

指数无关。通常对于低至中压乙烯聚合物（特别是在低密度时），相对于用熔体流动比试图得到相同相关性，DRI 提供与熔体弹性和高剪切流动性的改进的相关性，并且对于本发明基本上线型的乙烯共聚合物，DRI 优选为至少 0.1，更优选至少 0.5，最优选至少 0.8。DRI 可由如下方程计算：

$$DRI = (3652879 * \tau_0^{1.00649} / \eta_0 - 1) / 10$$

其中 τ_0 为材料的特征松弛时间， η_0 为材料的零剪切粘度， τ_0 和 η_0 是相对于正交 (Cross) 方程的“最佳拟合值”，即：

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + (\gamma * \tau_0)^{1-n})$$

其中 n 是材料的幂律指数， η 和 γ 分别为测量的粘度和剪切速率。粘度和剪切速率的基线测量数据用 Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS-800) 于 160 °C 下在 0.1 至 100 弧度/秒动态扫描模式下和 Gas Extrusion Rheometer (GER) (使用 0.754 毫米直径，20:1 L/D 模头) 于 190 °C 下在挤出压力 1,000 psi 至 5,000 psi (相当于剪切应力 0.086 至 0.43 MPa) 得到。具体材料的测量可按需要在 140 至 190 °C 下进行以适应熔体指数的变化。

表观剪切应力与表观剪切速率的关系图用于判断“熔体破裂”现象（它与表面不规则性有关）。根据 Ramamurthy 在 Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986 中的描述，当高于某一临界剪切速率时，观察到的挤出物不规则性可大致分为两个主要类型：表面熔体破裂和宏观熔体破裂。

表面熔体破裂在表观稳定流动条件下出现并从镜膜光泽丧失逐渐变至更严重的“鲨鱼斑”形式。在该公开文献中，表面熔体破裂开始 (OSMF) 的特征是挤出物开始失去光泽，此时挤出物的表面糙度仅可通过放大 40 倍检测到。基本上线型的乙烯共聚合物表面熔体破裂开始时的临界剪切速率比具有大约相同 I_2 和 M_w/M_n 的对比线型乙烯共聚聚合物的表面熔体破裂开始时的临界剪切速率（例如，Elston 在 US 3,645,992 中描述的均相支化的线型乙烯共聚合物）至少大 50 %。

宏观熔体破裂在不稳定挤出流动条件下出现，并从规则（交替粗糙和光滑、螺旋面等）逐渐变至无规变形。为了在工业上可接受（例如用作薄膜、涂料和模塑制品），表面缺陷应最小（若不可能不存在缺陷）则为良好的薄膜/模塑制品质量和综合性能。用于本发明的基本上线型的乙烯共聚合物宏观熔体破裂开始时的临界剪切速率大于 $4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 。这里使用的表面熔体破裂开始（OSMF）和宏观熔体破裂开始（OGMF）时的临界剪切速率基于通过 GER 挤出的挤出物的表面糙度和构型的变化。

乙烯共聚物的共聚单体支链的分布通过其 SCBDI（短链支化分布指数）或 CDBI（组成分布支化指数）表征，并定义为具有的共聚单体含量在 50 % 的中值总摩尔共聚单体含量范围内的聚合物分子的重量百分数。聚合物的 CDBE 容易通过本领域公知技术，例如温度升高洗脱分级技术（简称为“TREF”）得到的数据计算（例如 Wild 等人在 Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, P. 441 (1982) 中描述的或 US 4,798,081 中描述的）。用于本发明中的基本上线型的乙烯共聚合物和均相支化的乙烯共聚物的 SCBDI 或 CDBI 优选大于 30 %，特别优选大于 50 %。

用于本发明的基本上线型的乙烯共聚合物和均相支化的线型乙烯共聚合物基本上缺少（通过 TREF 技术测量的）可测量“高密度”级分。这些均相支化的乙烯共聚合物不含支化程度低于或等于 2 个甲基/1000 个碳原子的聚合物级分。

“高密度聚合物级分”可描述为支化程度低于 2 个甲基/1000 个碳原子的聚合物级分。其它好处是，当与本发明的嵌段共聚物掺混时，缺少高密度聚合物级分可使共聚合物本身的弹性增强并改进相容性。

用于本发明的均相支化的乙烯共聚合物和优选的基本上线型的乙烯共聚合物还具有单个 DSC 熔化峰特征。然而，对于密度在 0.875 g/cc 至 0.905 g/cc 范围内的基本上线型的乙烯共聚合物，单个熔化峰可在其低熔融一侧上呈现“肩峰”或“驼峰”（取决于 DSC 设备的灵敏性），它构成低于聚合物总熔化热 12 %，通常低于 9 %，更通常低于 6 %。据此后生现象是由于聚合物链内的变化所至，并根据通过后生现象熔化区的单调变化的单个熔化峰的斜率来鉴别。这些后生现象可出现在单个熔化峰熔点 34 °C，通常 27 °C，更通常 20 °C 内。单个熔化峰用经铜和去离子水校准的差示扫描

量热计测定。该方法使用 5-7 mg 样品量，将样品“第一次加热”至 180 °C 并保持 4 分钟，接着以 10 °C/min 冷却至 -30 °C 并保持 3 分钟，然后以 10 °C/min 加热至 140 °C 即“第二次加热”。单个熔化峰取自于温度与“第二次加热”的热流的曲线。聚合物的总熔化热由曲线下面的面积计算。此熔化热归因于后生现象（若存在），可用分析天平测定并按重量百分数计算。

在带有示差折光仪和混合孔隙的三根柱子的 Waters 150 高温色谱仪上通过凝胶渗透色谱法（GPC）测定用于本发明的乙烯共聚合物的分子量分布。这些色谱柱由 Polymer Laboratories 提供，通常填充孔径为 10^3 、 10^4 、 10^5 和 10^6 Å 的填料。溶剂是 1,2,4-三氯苯，其中制备共聚合物样品的 0.3 %（重量）溶液用于注射。流速为 1.0 毫升/分钟，操作温度为 140 °C，注射量为 100 微升。

对于聚合物骨架的分子量测定值通过使用窄分子量分布聚苯乙烯标准（由 Polymer Laboratories 提供）与其洗脱体积结合推导。当量聚苯乙烯分子量通过使用聚乙烯和聚苯乙烯的合适 Mark-Houwink 系数测定，该系数由 Williams 和 Ward 描述于 Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968 中，由此推导出如下方程：

$$M_{\text{聚乙烯}} = a^* (M_{\text{聚苯乙烯}})^b$$

在此方程中， $a = 0.4316$ ， $b = 1.0$ 。按照通常方式根据公式： $M_w = \sum w_i^* M_i$ 计算重均分子量 M_w ，其中 w_i 和 M_i 分别为从 GPC 柱中洗脱的第 i 次级分的重量分数和分子量。

对于用于本发明的基本上线型的惰性乙烯共聚合物（即基本上线型的乙烯共聚合物和均相支化的线型乙烯共聚合物）， M_w/M_n 为 1.5 至 2.5。

单点聚合催化剂，例如由 Canich 公开于 US 5,026,798、或由 Canich 公开于 US 5,055,438、或由 Steven 等人公开于 US 5,064,802 中的单环戊二烯基过渡金属烯烃聚合催化剂可用于聚合基本上线型的乙烯共聚合物，只要这些催化剂的使用与 US 5,272,236 和 US 5,278,272 中公开的方法一致即可。这些聚合方法还公开于 PCT/US 92/08812（申请日 1992 年 10 月 15 日）。然而，基本上线型的乙烯共聚合物优选由合适的形状受限催化剂，

特别是 US 专利申请流水号: 545,403(申请日 1990 年 7 月 3 日); 758,654 (申请日 1991 年 9 月 12 日), 现已授权的 US 5,132,380; 和 758,660 (申请日 1991 年 9 月 12 日) 中公开的形状受限催化剂制备。

这里使用的合适的助催化剂包括但不限于聚合或低聚铝氧烷, 特别是甲基铝氧烷或改性的甲基铝氧烷 (例如公开于 US 5,041,584、US 4,544,762、US 5,015,749 和/或 US 5,041,585 中的) 以及惰性的相容非配位离子形成化合物。优选的助催化剂是惰性非配位硼化物。

生产用于本发明的均相支化乙烯共聚物的聚合条件优选为溶液聚合方法中使用的那些条件, 尽管本发明申请不限于此。只要使用合适的催化剂和聚合条件, 淤浆和气相聚合方法也可用于制备合适的均相支化共聚物。对于基本上线型的乙烯共聚物, 优选通过连续溶液聚合方法进行聚合。

多反应器聚合方法也可用于制备本发明的均相支化乙烯共聚物, 该方法的例子如公开于共同未决申请流水号 07/815,716 (申请日 1991 年 12 月 30 日) 和流水号 08/010,958 (申请日 1993 年 1 月 29 日) 及 US 3,914,342 中那些方法。多反应器可按串联或并联或其组合和/或在不同的反应器中使用不同的催化剂的方式进行。

本文中使用的术语“嵌段共聚物”是指具有至少一个硬质聚合物单元的嵌段片段和至少一个橡胶单体单元的嵌段片段的弹性体。然而, 该术语不包括一般为无规聚合物的热弹性乙烯共聚物。优选的嵌段共聚物含有苯乙烯类聚合物硬质片段和饱和或不饱和橡胶单体片段。用于本发明的嵌段共聚物的结构并不重要, 可以是线型或星型, 二嵌段或三嵌段, 或其任意组合的结构。主要结构优选为三嵌段结构, 更优选线型三嵌段结构。

本发明中使用的嵌段共聚物的制备方法不是本发明的主题。这些嵌段共聚物的制备方法是本领域已知的。用于制备具有不饱和和橡胶单体单元的适用嵌段共聚物的催化剂包括锂基催化剂, 尤其为烷基锂。US 3,595,942 描述了氢化具有不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物形成具有饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物的方法。这些聚合物的结构由聚合方法确定。例如, 当使用如烷基锂或二锂底这样的引发剂时通过将所需的橡胶单体顺序加入反应器中或通过用双官能偶联剂将两片段嵌段共聚物偶联得到线型聚合物。

另一方面，对于具有三个或多个不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物，可通过使用具有官能度的合适偶联剂得到支化结构。偶联可用多官能偶联剂如二卤代烷烃或烯烃和二乙烯基苯及某些极性化合物如卤化硅、硅氧烷或一元醇与羧酸的酯进行。存在于聚合物中的各种偶联残余物对于充分描述形成本发明组合物一部分的嵌段共聚物可以忽略。

具有不饱和橡胶单体单元的合适嵌段共聚物包括（但不限于）苯乙烯-丁二烯（SB）、苯乙烯-异戊二烯（SI）、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）、 α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯和 α -甲基苯乙烯-异戊二烯- α -甲基苯乙烯。

嵌段共聚物的苯乙烯类部分优选为苯乙烯和其类似物和同系物包括 α -甲基苯乙烯和环取代苯乙烯，特别是环甲基化苯乙烯的聚合物或共聚合物。优选的苯乙烯类是苯乙烯和 α -甲基苯乙烯，苯乙烯是特别优选的。

具有不饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物可包括丁二烯或异戊二烯的均聚物和这些二烯烃中的一种或两种与少量苯乙烯类单体的共聚物。当使用的单体为丁二烯时，丁二烯聚合物嵌段中 35 至 55 mol % 的缩聚丁二烯单元具有 1,2-构型是优选的。因此，当此嵌段被氢化时，所得产物是或类似乙烯与 1-丁烯的规整共聚物嵌段（EB）。若使用的共轭二烯烃为异戊二烯，则所得的氢化产物是或类似乙烯与丙烯的规整共聚物嵌段（EP）。具有饱和橡胶单体单元的优选嵌段共聚物包括至少一个苯乙烯类单元片段和至少一个乙烯-丁烯或乙烯-丙烯共聚物片段。这些具有饱和橡胶单体单元的嵌段共聚物的优选例子包括苯乙烯/乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯/乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯（SEBS）共聚物和苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯（SEPS）共聚物。

具有不饱和单体单元的嵌段共聚物的氢化优选通过使用包括烷基铝化合物与镍或钴的羧酸盐或醇盐的反应产物的催化剂，在使至少 80 % 的脂族双键基本上完全氢化同时苯乙烯芳族双键的氢化不超过 25 % 的条件下进行。优选的嵌段共聚物是其中至少 99 % 的脂族双键被氢化同时低于 5 % 的苯乙烯芳族双键被氢化的那些化合物。

苯乙烯类嵌段的百分比一般为嵌段共聚物总重量的 8 至 65 %（重量）。嵌段共聚物优选含有 10 至 35 %（重量）的苯乙烯类嵌段片段和 90 至 65

% (重量) 的橡胶单体嵌段片段 (按嵌段共聚物的总重量计)。

各嵌段的重均分子量可在一定限制内变化。在大多数情况下, 苯乙烯嵌段片段具有的数均分子量为 5,000 至 125,000, 优选 7,000 至 60,000, 而橡胶单体嵌段片段具有的平均分子量为 10,000 至 300,000, 优选 30,000 至 150,000。嵌段共聚物的总平均分子量一般为 25,000 至 250,000, 优选 35,000 至 200,000。这些分子量通过氘计数法或渗透压测量法最精确地测定。

同时, 适合用于本发明中的各种嵌段共聚物可通过接枝引入少量官能基团如马来酸酐由本领域任何公知的方法改性。

用于本发明中的嵌段共聚物可市购, 如由 Shell Chemical Company 以 KRATON 牌号出售, 和由 Dexco Polymers 以 VECTOR 牌号出售。

通常, 本发明的新热塑性弹性体组合物包括(a)按总组合物重量计的 50 至 99 % (重量) 的至少一种嵌段共聚物和(b)按总组合物重量计的 1 至 50 % (重量) 的至少一种乙烯共聚物。新组合物优选包括(a)按总组合物重量计的 60 至 95 % (重量), 最优选 70 至 90 % (重量) 的至少一种嵌段共聚物和(b)按总组合物重量的 5 至 40 % (重量), 最优选 10 至 30 % 的至少一种乙烯共聚物。

本发明的新热塑性弹性体组合物进一步的特征在于具有:

- (a) 在 -26°C 至 24°C 范围内的储能模量(E')低于 3.5×10^9 达因/ cm^2 , 更优选 3×10^9 dyn/ cm^2 , 和
- (b) -26°C 时的储能模量与 24°C 时的储能模量的比小于 4, 优选小于 3, 和
- (c) 在 -26°C 和 24°C 时的储能模量分别高于组合物净嵌段共聚物部分在 -26°C 和 24°C 时的储能模量的 0.2 至 3 倍, 优选 0.25 至 2.6 倍, 更优选 0.4 至 2.2 倍。

添加剂如抗氧化剂(例如, 受阻酚类(如, Irganox 1010)、亚磷酸酯(如, Irgafos 168)), 抗滑添加剂(例如, 聚异丁烯)、防粘添加剂、着色剂、颜料、蜡、成核剂、增量油、填料和增粘剂也可包括于本发明的组合物中, 加入量应不妨碍本申请人发现的基本惰性或其它增强性能。

本发明的组合物的配制可通过任何方法包括直接在用于制备最终制品的挤出机中将各种组分干混然后进行熔体混合, 或通过分离的挤出机或

混炼机如 Haake 设备或 Banbury 混炼机中预熔融混合。

本发明的新组合物可通过现有技术中适合热塑性组合物的已知方法加工成制品如纤维、薄膜、涂料和模型制品。新组合物特别适合通过模塑操作制备加工制品。由新组合物形成可用制品或部件的合适模塑操作包括各种注塑方法（例如，描述于 Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue ,Volume 65, Number 11, pp. 261- 268 上的“ Introduction to Injection Molding ”和 pp. 270-271 上的“ Injection Molding Thermoplastics ”）、吹塑方法（例如，描述于 Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue ,Volume 65, Number 11, pp. 217- 218 上的“ Extrusion-Blow Molding ”）和型材挤塑法。

一些制品包括运动制品如水中服和高尔夫球杆，容器如用于食品的容器或其它家用制品，鞋帮后跟部的坚硬部分、鞋帮和鞋底、汽车制品如汽车仪表盘、汽车装璜和汽车侧面模塑制品，医用制品如手套、导管、IV 包和人工四肢，工业品如密封垫和工具夹，个人防护制品如弹性薄膜和用于尿布的纤维，纺织品如非织造织物，电子产品如开关垫片（key pads）和电缆外壳及建筑产品如屋顶材料和膨胀连接材料。

本发明的新组合物还可用作配料组分或添加剂，所述配料组分或添加剂可用于裂缝维修和屋顶的沥青改性、聚合物加工、抗冲击和表面改性、密封和胶粘剂配方、油凝胶粘度改性和橡胶增量剂/粘结剂配料中。

本发明的新组合物还可进一步与其它天然或合成树脂混合以改进其它性能。合适的天然或合成树脂包括（但不限于）橡胶、线型低密度聚乙烯（LLDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-羧酸共聚物、乙烯丙烯酸酯共聚物、聚丁烯（PB）、尼龙、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物如乙烯-丙烯橡胶、EPDM、氯化聚乙烯、热塑性硫化体（Vulcanate）、聚氨酯和接枝改性的烯烃聚合物及其混合物。

本发明将通过下列实施例进一步说明，但这些实施例不限制本发明。

实施例

在各种评估中，研究不同类型的嵌段共聚物和热弹性聚合物以测定它

们的单一和综合性能。性能试验和测定包括(例如)由动态力学和动态流变技术测定的弹性和流变性、肖氏 A 硬度及(例如)由 Haake 扭矩技术测定的加工性和加工稳定性。下面列出了对研究的各种嵌段共聚物和热弹性聚合物的说明。

聚合物	说 明	销售商
VECTOR 8508	含 28 % (重量) 苯乙烯且熔体流动速率为 12 的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物	Dexco Polymers
VECTOR 4211	含 30 % (重量) 苯乙烯且熔体流动速率为 13 的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物	Dexco Polymers
KRATON G1650	含 29 % (重量) 苯乙烯且熔体流动速率低于 0.1 的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物	Shell Chemical Company
ENGAGE EG8100	用形状受限催化剂按照 US5,272,236 和 5,278,236 公开的步骤制备的且密度为 0.87g/cc、熔体指数 I_2 为 1 g/10 min 的热弹性基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物	The Dow Chemical Company
ENGAGE EG8200	用形状受限催化剂按照 US5,272,236 和 5,278,236 公开的步骤制备的且密度为 0.87g/cc、熔体指数 I_2 为 5 g/10 min 的热弹性基本上线型的乙烯/1-辛烯共聚物	The Dow Chemical Company
TAFMER P0480	据信用钒催化剂体系制备的且密度为 0.87 g/cc、熔体指数 I_2 为 1 g/10 min 的热弹性均相支化线型乙烯/丙烯共聚物	Mitsui Chemical Company

EXACT 3027	据信用单点催化剂体系制备的且熔体指数 I_2 为 3.2 g/10 min、密度为 0.902 g/cc 的热弹性均相支化的线型乙烯/丁烯共聚物	Exxon Chemical Company
ATTANE 4203	用常规 Ziegler 催化剂体系制备的且密度为 0.905 g/cc、熔体指数 I_2 为 0.8 g/10 min. 的热弹性异相支化的线性乙烯/1-辛烯共聚物	The Dow Chemical Company
EVA	含 18 % (重量) 醋酸乙烯酯且熔体指数 I_2 为 3 g/10 min、密度为 0.951 g/cc 的热弹性乙烯/醋酸乙烯酯 (EVA) 共聚物	-

实施例 1

在 Buss 螺杆捏合机 MDK46 (15 kg/小时挤出量、机筒温度 220 °C、螺杆温度 150 °C、模头温度 210 °C) 中, 使用 Engage EG8100 — 按 US 5,278,272 给出的步骤制备的且密度为 0.87g/cc、熔体指数(I_2)为 1 g/10 min. 的乙烯/1-辛烯共聚物 (E-I-O) 和 Kraton G1650 (S-EB-S 三嵌段) 共聚物以重量比 25/75、50/50、75/25 制备几个热塑性弹性体共混物组合物。收集、切割共混挤出物的线料, 并在 65 °C 下干燥 6 小时, 然后压塑成 Izod 样品棒 (60 × 12.5 × 3.2 mm)。用 ASTM D-4065 中列出的动态力学谱法在 -30 °C 和 30 °C 下测定各共混物和净组分的储能模量。使用在固态扭矩矩形试验形式的 Rheometric 800 型仪器以 2 °C/min 的加热梯度从 -130 °C 加热至 +50 °C, 以 0.1 % 的扭应变和 10 rad/sec 的固定强制频率进行测量。所用的样品为 2.8 mm × 12.7 mm × 60 mm 的矩形压塑试验棒。测量长度, 即测试期间夹持样品的夹子之间的距离为 46 mm。结果示于表 1 中。

表 1

实施例/比较例序号	ENGAGE EG8100/ KRATON G1650% (重量)	模 量		比例 <u>-30 ℃ 时的模量</u> 30 ℃ 时的模量
		-30 ℃ Mpa × 10 ⁸ dyn/cm ²	30 ℃ Mpa × 10 ⁸ dyn/cm ²	
1	75/25	17.2	2.97	5.99
2	100/0	25.6	3.06	8.36
3	50/50	10.5	2.35	4.46
4	25/75	6.14	1.86	3.30
5	0/100	3.15	1.26	2.50

*仅比较例；不是本发明的实施例

这些数据证明组合物在-30 ℃时的储能模量和在两个温度下储能模量比不象预期的随两种组分的权重贡献迅速升高。这些组合物的弹性比预期的弹性更大。低模量比表示聚合物组合物在选取的温度范围内具有更恒定的刚性，这对于产品应用在宽温度范围内保持形状和性能是重要的。

按与实施例 1 相同的步骤制备几个组合物以测定其透明度和某些物理性能。透明度通过目测测定（规定定性刻度：不透明共混物为 0，S-EB-S 共聚物为 5）。肖氏 D 硬度按照 DIN 53505（ISO 868）测定。按 ASTM 683-84 对 4 个八子类试样（尺寸：12.7 × 3.2 × 170 mm）测定拉伸性能。将试样在 190 ℃下压塑。测试速度为 50 mm/mm。将在 2 % 应变时的应力应变曲线正切值定义为正割模量。将应力/应变曲线的正切值为 0.301 点处的应力定义为屈服应力。将断裂前或断裂时的拉伸应力-应变曲线中的最大应力定义为峰应力。伸长百分率为断裂时获得的最大伸长。结果示于表 2 中。

表 2

实施例/ 比较例	透明度	肖氏 D	屈服应力 (Mpa)	峰应力 (Mpa)	正割模量 (Mpa)	伸长百分率
1	4	10	0.6	3.3	4.3	>600
2*	5	8	0.3	2.9	3.6	>600
3	4	10	0.7	2.8	5.8	>600
4*	4	11	1.0	4.6	7.9	>600
5*	3	12	1.2	5.8	9.7	>600

*仅比较例；不是本发明的实施例

表 2 中的数据证明在 50 % 或更低的基本上线型的共聚合物时保持了合理低肖氏硬度，而峰应力非常恒定。所有组合物比基本上线型的共聚合物本身更透明。特别是含不多于 50 % (重量) 的基本上线型的共聚合物的组合物显示弹性体材料所需的低峰应力和屈服应力值。

在另一评估中，用 Haake 混炼机制备具有苯乙烯嵌段共聚物的各种热弹性聚合物的共混物。在 170 °C 下以 60 rpm 在 7 分钟内制备热弹性聚合物与 VECTOR 8508 和 VECTOR 4211 的共混物。将树脂在加入 Haake 混炼机之前进行干混。将 2000 ppm 的抗氧剂 (Irganox B900) 加入 Haake 混炼辊筒中。在 220 °C 下以 60 rpm 在 7 分钟内制备热弹性聚合物与 KRATON G1650 的共混物。在 200 °C 下用熔体压机制备部分熔融的 KRATON G1650 的薄压塑板。将此板条加入已存在于混合辊筒中的熔化热弹性聚合物中。

用 Haake 扭矩共混组合物或由作为对比 (即无 Haake 扭矩暴露) 的嵌段共聚物的熔体压制粒料制备呈圆片形的用于进行动态流变研究的样品。在 190 °C 下制备样品并将其空气冷却至 23 °C 的室温。

用 Haake 扭矩共混组合物或由作为对比 (即无 Haake 扭矩暴露) 的嵌段共聚物的熔体压制粒料制备薄膜 (即 3.8-5.1 mm (15-20 mil) 厚) 形式的用于进行动态力学研究的样品。在 190 °C 下制备样品并将其以 15 °C/min 冷却至 23 °C 的室温。

用 Rheometrics RMS-800 流变仪研究样品的动流变学性能。频率在 0.1 弧度/秒至 100 弧度/秒内变化，同时将样品/单位温度于氮气气氛中保持在

190 ℃。将 15 % 的应变也用作动态流变测量。在树脂或共混物粘度高的几种情况下将应变保持在 5 %。根据 Cox-Mertz 规则，用动态剪切流变学测量的相对于频率数据的复数粘度大约相当于相对于剪切数据的剪切粘度，由此可提供与树脂和所得共混组合物流变性能有关的有用信息。

用 Rheometrics Solid 分析仪 RSA-II 研究样品的动态力学性能。在氮气气氛中在 -120 ℃ 至尽可能最高的温度（此时样品或者基本上熔化或者变形）内以 5 ℃ 的增加值测量样品的动态力学性能。实验在频率 10 弧度/秒和初始应变 7.0×10^{-4} % 下进行。测量样品尺寸并用于计算中。测量长度，即测试期间夹持样品的夹子之间的距离为 22 mm。

在 Haake 混炼辊筒中，用 ENGAGE EG8200 和 VECTOR 8508 制备几个热塑性共混组合物。这些共混物由 VECTOR 8508 和 ENGAGE EG8200 按重量比 25/75、50/50 和 75/25 组成，在 170 ℃ 下制备并在总混合时间 6 至 7 分钟后从 Haake 混炼辊筒中收集。用上述步骤将这些样品压塑以进行动态力学测量。

动态力学结果如图 1 所示。-26 ℃ 和 24 ℃ 时的储能模量、-26 ℃ 与 24 ℃ 时的储能模量比及相对于净 VECTOR 8508 的储能模量增加示于表 3 中。

表 3

苯乙烯/丁二烯/苯乙烯共混物的弹性

实施例/ 比较例	组合物	-26℃时的 储能模量 (E')dyn/cm ²	24℃时的储 能模量(E') dyn/cm ²	-26℃/24 ℃储能模 量比	-26℃时共混物 与净共聚物的 储能模量比	24℃时共混 物与净共聚物 的储能模量比
6	75%VECTOR 8508 25%ENGAGE EG8200	6.21×10 ⁸	3.58×10 ⁸	1.73	1.64	1.26
7*	100%VECTOR 8508	3.79×10 ⁸	2.83×10 ⁸	1.34	-	-
8	50%VECTOR 8508 50% ENGAG EG8200	3.50×10 ⁸	1.19×10 ⁸	2.94	0.92	0.42
9*	25%VECTOR 8508 75% ENGAGE EG8200	4.92×10 ⁸	1.02×10 ⁸	4.82	1.30	0.36
10*	100% ENGAGE EG8200	5.77×10 ⁸	8.92×10 ⁸	6.46	1.52	0.32

*仅比较例；不是本发明的实施例

图 1 中的动态力学数据令人吃惊地显示将 25 和 50 % (重量) 的 ENGAGE EG8200 加入 VECTOR 8508 中基本上不改变 VECTOR 8508 嵌段共聚物的高温耐用性能。换言之, 净嵌段共聚物 (实施例 2) 和包括多达 50 % (重量) ENGAGE EG8200 的共混组合物 (实施例 1 和 3), 由温度至少高达 50℃ 的稳定储能模量显示保持良好的完整性。

图 2 (该图表示基于组分物料重均贡献的组合物的预定动态力学响应) 和表 1 证明-26℃时的储能模量与 24℃时的储能模量之比不象预期的基于

该两种组分的重要贡献迅速升高。事实上，令人吃惊的是这些共混组合物尤其在 ENGAGE EG8200 的浓度为 25 %（重量）时，其弹性比预期的更好。

表 3 还显示 25 %（重量）的 ENGAGE EG8200 的共混组合物（本发明实施例 6）在 -26 °C 和 24 °C 测量的储能模量相对于相同温度下的净嵌段共聚物 VECTOR 8508 无明显变化。本发明实施例 6 和 8 在 -26 °C 和 24 °C 的储能模量仅比净 VECTOR 8508 在 -26 °C 和 24 °C 的储能模量高 0.42 至 1.64 倍。这种储能模量差被认为是不明显的，如此举例说明了 ENGAGE EG8200 可有效用作 VECTOR 8508 的增量剂。

-26 °C 与 24 °C 的低储能模量比（即低于 4）和在相同温度范围内的稳定的低储能模量（即低于 $3.5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ）表明组合物在至少 -26 °C 至 24 °C 范围内具有良好的弹性。此特性对于产品必须在选用的温度范围内保持其形状、完整性和性能是重要的。

与动态力学储能模量结果相似，图 3 表明加入低于 50 %（重量）ENGAGE EG8200 基本上不改变 VECTOR 8508 的动态流变性能，即响应值是嵌段共聚物的特性而非乙烯共聚物的特性。图 3 还表明动态粘度相对于净嵌段共聚物在低剪切速率下基本上无变化，而在高剪切速率下仅稍有降低，尤其当 25 %（重量）的 ENGAGE EG8200 与嵌段共聚物掺混时。

由于基本上不改变 VECTOR 8508 的高温耐用性及动态力学和流变性能，因此这些结果表明 ENGAGE EG8200 在与嵌段共聚物的掺混中起到基本上惰性增量剂的作用。

按与本发明实施例 6 和 8 及比较例 7、9 和 10 相同的方式制备由 VECTOR 4211 和 ENGAGE EG8200 按重量比 25/75、50/50 和 75/25 组成的共混物。用上述步骤制备用于进行动态力学和流变性能测量的样品。结果列于表 4、5 和 6。在 -26 °C 和 24 °C 时的储能模量数据和温度与温度的储能模量比以及共混组合物与净嵌段共聚物储能模量比概列于表 4 中。

表 4
苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯共混物的弹性

实施例/ 比较例	组合物	-26 ℃ 时的 储能模量 (E')dyn/cm ²	24 ℃ 时的 储能模量 (E')dyn/cm ²	-26 ℃/24 ℃ 储能 模量比	-26 ℃ 时共物 与净共聚物的 储能模量比	24 ℃ 时共混物 与净共聚物的 储能模量比
11	75%VECTOR 4211 25%ENGAGE EG8200	2.26×10 ⁸	8.99×10 ⁷	2.51	2.13	1.95
12*	100%VECTOR 4211	1.06×10 ⁸	4.60×10 ⁷	2.30	-	-
13	50%VECTOR 4211 50% ENGAGE EG8200	2.96×10 ⁸	8.55×10 ⁷	3.46	2.79	1.86
14*	25%VECTOR 4211 75% ENGAGE EG8200	4.71×10 ⁸	9.51×10 ⁷	4.95	4.44	2.07
15*	100% ENGAGE EG8200	5.77×10 ⁸	8.92×10 ⁷	6.46	5.44	1.94

*仅比较例；不是本发明的实施例

图 4 令人吃惊地显示将 25 和 50 % (重量) 的 ENGAGE EG8200 加入 VECTOR 4211 中基本上不改变嵌段共聚物的高温耐用性能。表 4 和图 5 证明这些样品-26 ℃ 时的储能模量与 24 ℃ 时的储能模量之比不象预期的基于该两种组分的重均贡献迅速升高。与上述本发明的实施例 6 和 8 相似, 令人吃惊的是包括高达 50 % (重量) ENGAGE EG8200 的 ENGAGE EG8200/VECTOR 4211 共混物 (本发明实施例 6 和 8) 的弹性比预期的更好。

同样, 本发明实施例 11 和 13 的-26 ℃与 24 ℃的储能模量比低于 4, 它们在-26 ℃和 24 ℃时高 1.86 至 2.79 倍的储能模量, 基本上与净 VECTOR 4211 的储能模量无差别。与动态力学储能模量结果相似, 图 6 表明加入高达 50 % (重量) 的 ENGAGE EG8200 基本上不改变 VECTOR 4211 的动态流变性能 (尤其当 25 % (重量) 的 ENGAGE EG8200 与嵌段共聚物掺混时)。这些弹性和流变性结果表明 ENGAGE EG8200 在具有 VECTOR 4211, 苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物的共混组合物中基本上起到基本惰性的增量剂的作用。

在使用与上述本发明实施例 6 和 8 及比较例 7、9 和 10 相同的样品制备和测试步骤的再一评估中, 对于包括 KRATON G-1650 和 ENGAGE EG8200 的共混组合物得到类似结果。图 7 和 8 及表 5 表明对于包括低于 50 (重量) % 的 ENGAGE EG8200 的共混组合物, 其动态性能相对于净 KRATON G-1650 基本上无变化。

表 5

苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯共混物的弹性

施例/ 比较例	组合物	-26 ℃ 时的 储能模量 (E')dyn/cm ²	24 ℃ 时的储 能模量 (E')dyn/cm ²	-26/24 ℃ 储能 模量比	-26 ℃ 时共混 物与净共聚物 的储能模量比	24 ℃ 时共混 物与净共聚物 的储能模量比
16	75%KRATON G1650 25%ENGAGE EG8200	9.13×10^8	2.71×10^8	3.37	0.44	0.25
17*	100%KRATON G1650	2.08×10^9	1.06×10^9	1.96	-	-
18	50%KRATON G1650 50% ENGAGE EG8200	5.89×10^8	1.31×10^8	4.50	0.28	0.12
19*	25%KRATON G1650 75% ENGAGE EG8200	6.34×10^8	1.27×10^8	4.99	0.30	0.12
0*	100% ENGAGE EG8200	5.77×10^8	8.92×10^7	6.46	0.28	0.08

*仅比较例；不是本发明的实施例

在另一评估中，在 VECTOR 4211 嵌段共聚物中使用 25 %（重量）的几种不同热弹性聚合物进行上述 Haake 扭矩样品的制备和动态力学性能测试。热弹性聚合物包括 ENGAGE EG8200、ATTANE 4203、TAFMER P0480、EXACT 3027 和 18 %（重量）的醋酸乙烯酯 EVA 共聚物。表 4 给出了对这些共混组合物及其相应储能模量数据的描述。图 9 给出了这些共混组合物的储能模量相对于温度数据的关系。图 9 和表 4 表明在评估中

除 EVA 共聚物外, 所有热弹性聚合物对于 VECTOR 4211 起到基本上惰性增量剂的作用。尽管 EVA 共混组合物 (比较例 24) 的 -26 °C 与 24 °C 时的储能模量比低且与评估中的其它热弹性共混组合物相似, 但 EVA 共混物在 -26 °C 和 24 °C 时的储能模量高于相应净嵌段共聚物 (比较例 12) 的储能模量数倍 (即高 4.3 和 5.92 倍)。

表 6

对具有 25 % (重量) 的热弹性聚合物的
共混组合物的描述

实施例/ 比较例	组合物	-26 °C 时的 储能模量 (E')dyn/cm ²	24 °C 时的 储能模量 (E')dyn/cm ²	-26 °C/24 °C 储能 模量比	-26 °C 时共混 物与净共聚物 的储能模量比	24 °C 时共混 物 与净共聚物的储 能模量比
11	75%VECTOR 4211 25%ENGAGE EG8200	2.26×10 ⁸	8.99×10 ⁷	2.51	2.13	1.95
12*	100%VECTOR 4211	1.06×10 ⁸	4.60×10 ⁷	2.30	-	-
22*	75%VECTOR 4211 25% ATTANE 4203	2.02×10 ⁸	8.59×10 ⁷	2.35	1.91	1.87
23*	75%VECTOR 4211 25%TAFMER P0480	1.87×10 ⁸	8.12×10 ⁷	2.30	1.76	1.77
24*	75%VECTOR 4211 25%EVA (18%VA)	6.27×10 ⁸	1.98×10 ⁸	3.17	5.92	4.30
25	75%VECTOR	2.20×10 ⁸	9.33×10 ⁷	2.36	2.07	2.03

4211					
25%EXACT					
3027					

*仅比较例；不是本发明的实施例

表 7 表明虽然 ATTANE 4430 基本上不改变嵌段共聚物的储能模量/弹性，但在 25 % (重量) 加入量时基本上改变了 VECTOR 8508 的硬度，因此象 EVA 嵌段共聚物一样，在本发明范围内它不是基本上惰性的热弹性增量剂。肖氏 A 硬度变化大于 ± 3 个单位 (按照 ASTM-D2240 测量) 被认为是基本上改变。据信 ATTANE 4203 不能用作惰性增量剂是由于其较高的聚合物密度 (即 0.905 g/cc) 且通常缺乏组成均匀性。类似地，本发明人发现，在仍保持基本惰性下，至少对包括具有不饱和橡胶单体片段的嵌段共聚物的组合物，随着本发明中使用的乙烯共聚物的密度降低，乙烯共聚物的较高比例量是允许的。见本发明的实施例 8 和 13

表 7

热弹性聚合物对嵌段共聚物硬度的影响

实 施 例 / 比较例	组合物	肖氏 A 硬度
6	75%VECTOR 8508 25%ENGAGE EG8200	73
7*	100%VECTOR 8508	74
25*	75%VECTOR 8508 25%TAFMER P0480	73
26*	75%VECTOR 8508 25%ATTANE 4230	78

*仅比较例；不是本发明的实施例

在另一评估中，在 Haake 扭矩混炼机中测定 KRATON G1650 对热加工的响应。如图 10 和 11 所示，Haake 扭矩评估结果表明 ENGAGE EG8200 起到熔融促进剂的作用和基本上改进了 KRATON G1650 的加工性。图 10 给出净 KRATON G1650 在 240 °C 时的 Haake 扭矩。在 230 °C 时，净嵌段共聚物 KRATON G1650（比较例 12）在 Haake 扭矩混炼机中不熔化。在 240 °C 时，需要诱导 3 分钟延迟时间以便将 KRATON G1650 熔化为可加工的样品。除了增加能量需求外，图 10 表明另一加工缺点。由于延迟时间的结果，图 10 表明净嵌段共聚物变得更易于热断链（不稳定），如通过在测试期间扭矩显著降低显示的。

然而，图 11 表明加入 25 %（重量）的 ENGAGE EG8200（本发明实施例 16 的共混物）在较低加工温度下（即低于 220 °C）加工 1 分钟后可产生熔化和熔融。图 11 还表明制得的共混物组合物更热稳定，如通过在延长的测试期间扭矩缓慢增加显示的。图 12（其中共混组合物包括在 KRATON G1650 中的 50 %（重量）的 TAFMER P0480（比较例 27））表明对于无延迟诱导期下促进加工性，用 TAFMER P0480 获得对于提高熔融和加工性的类似效果，然而，相对较低的扭矩值说明未出现真正的熔融。

在另一评估中，按上述共混物组合物样品制备的相同程序通过暴露于或不暴露于 Haake 扭矩混炼机中重复测定 VECTOR 4211 的动态力学性能。表 6 给出了该评估的样品描述，图 13 给出了储能模量弹性数据。一方面，如图 13 绘出的比较例 12 和 28 与比较例 29-31 之间的对比说明 VECTOR 4211 对 Haake 扭矩暴露非常敏感。另一方面，如图 13 绘出的比较例 29-31 与如图 9 绘出的本发明实施例 11 及比较例 20、22 和 23 之间的对比证明各种热弹性聚合物（即 ATTANE 4203、TAFMER P0480、EXACT 3027 和 ENGAGE EG8200，加入量 25 %（重量））显著改进了 KRATON G1650 嵌段共聚物的 Haake 热剪切或加工稳定性。换言之，这些聚合物在 -26 °C 至 24 °C 的温度范围内显示较低的储能模量，更好接近净的无 Haake 暴露的嵌段共聚物（比较例 12 和 28），但当净共聚物在 Haake 混炼机中加工时在相同温度范围内显示较高的储能模量（比较例 29-31）。然而，如图 9 绘出的 VECTOR 4211 中存在 25 和 50 %（重量）的 EVA 共混组合物与如图 12 绘出的净 Haake 暴露的嵌段共聚物（比较例 29-31）

的对比表明 EVA 不能提供类似的对热稳定性的改进。

表 8
VECTOR 4211 的 Haake 暴露

比较例	Haake 暴露 7min, 转速 60 rpm		
12*	100%	VECTOR 4211	不
28*	100%	VECTOR 4211	不
29*	100%	VECTOR 4211	是
30*	100%	VECTOR 4211	是
31*	100%	VECTOR 4211	是

*仅比较例；不是本发明的实施例

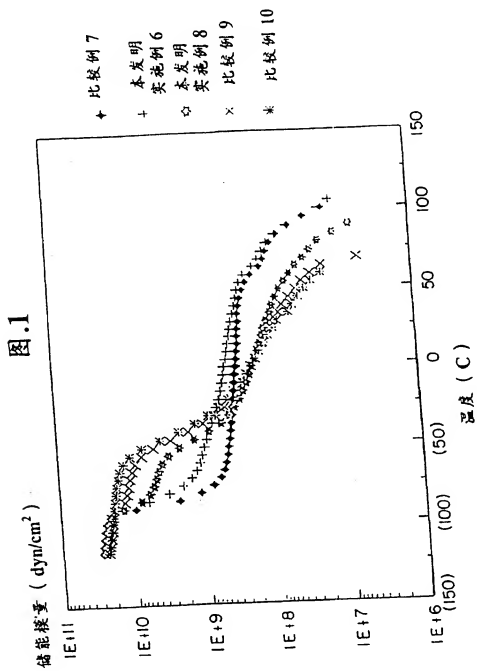


图.2

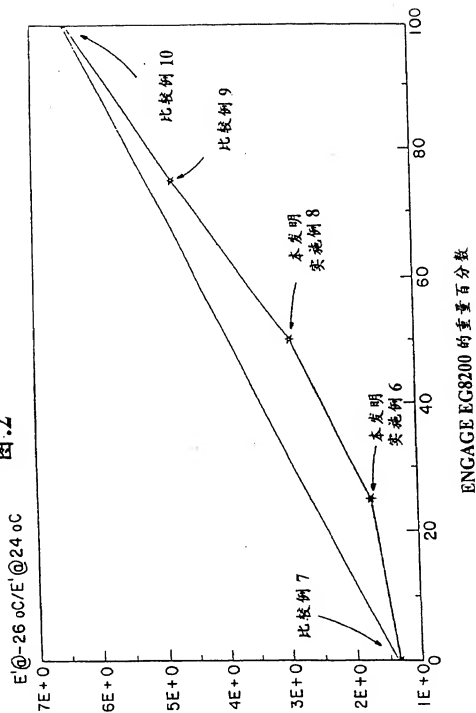


图.3

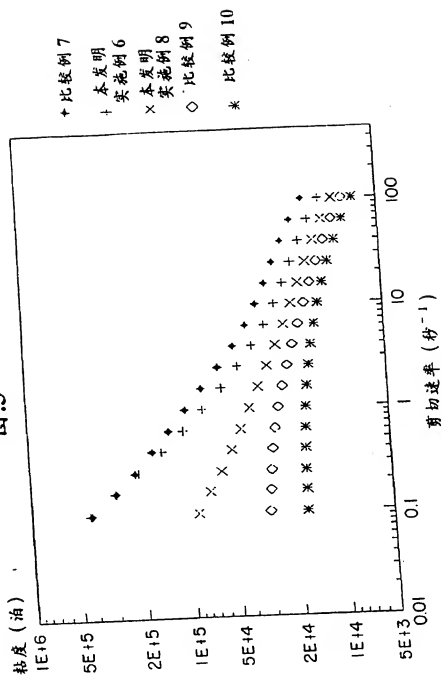


图.4

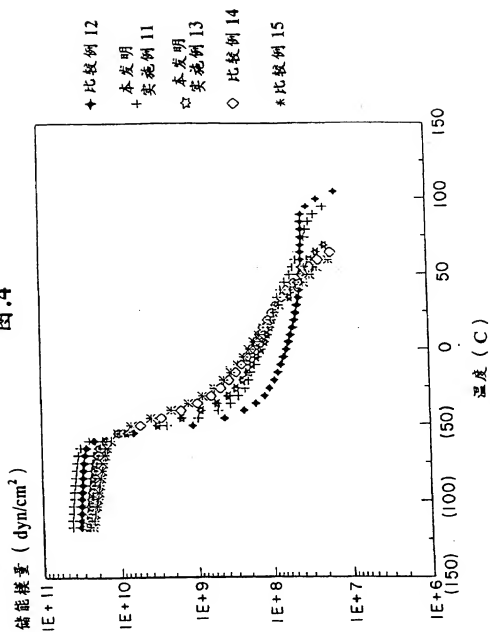


图.5

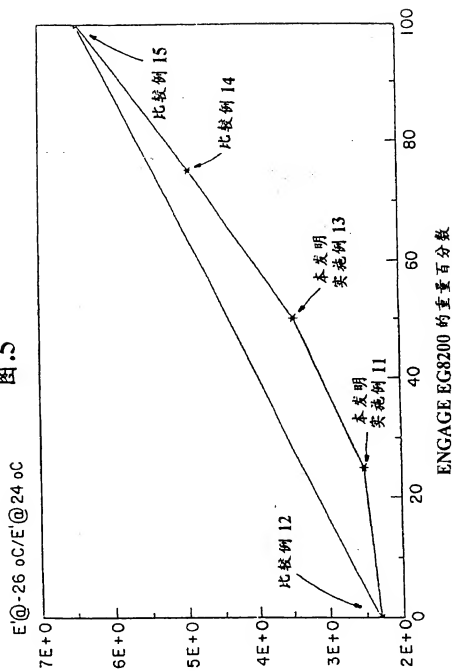


图.6

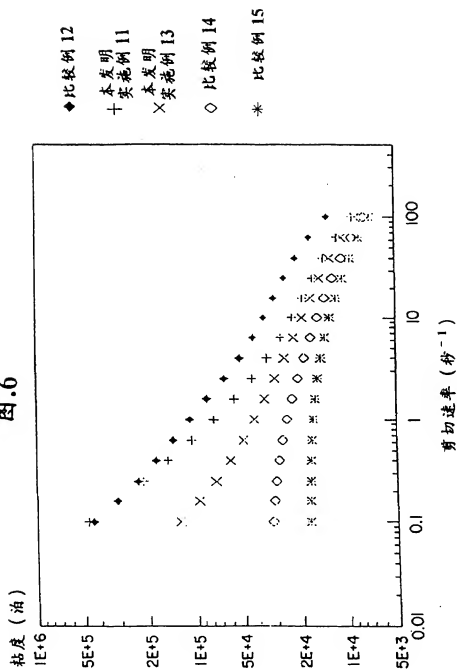


图.7

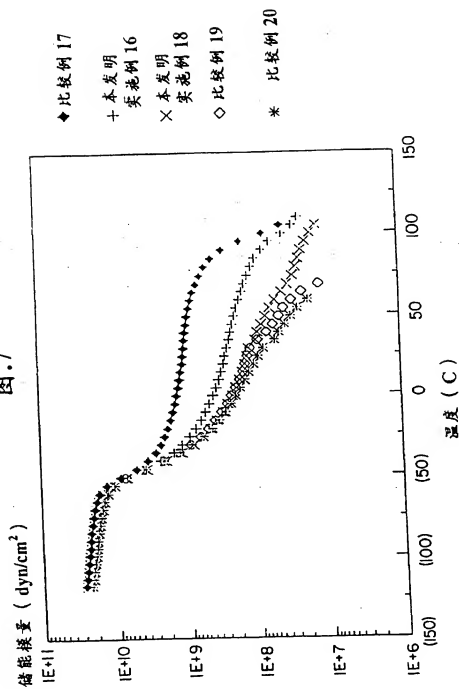


图.8

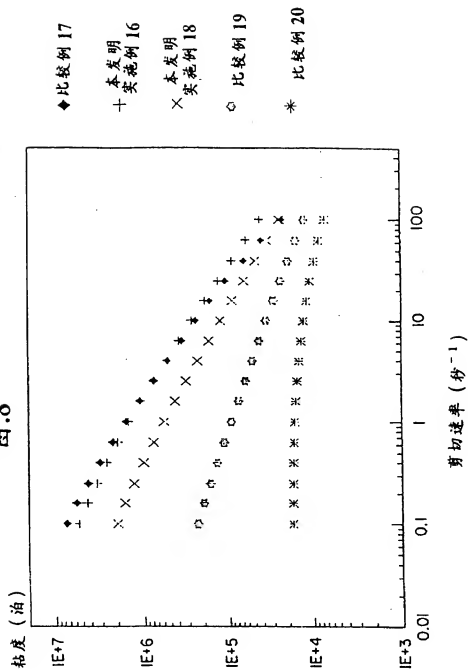


图.9

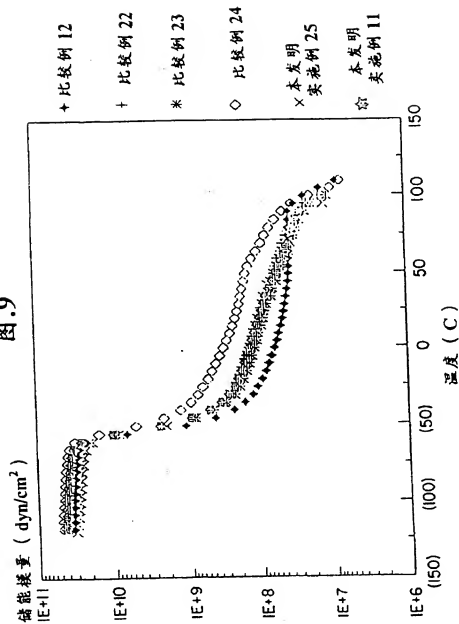


图.10

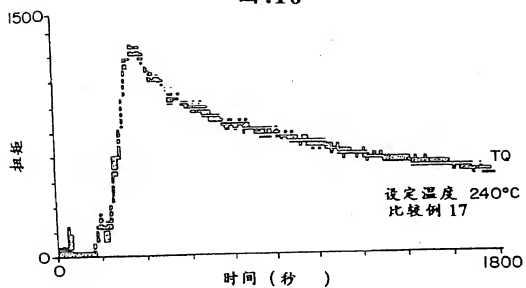


图.11

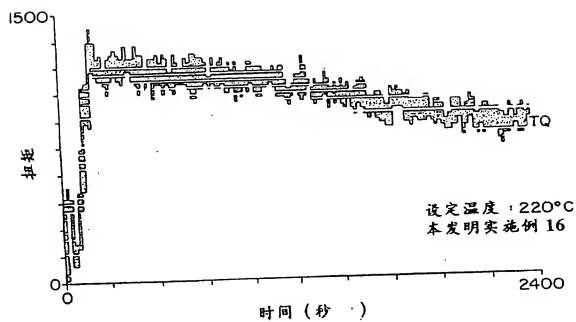


图.12

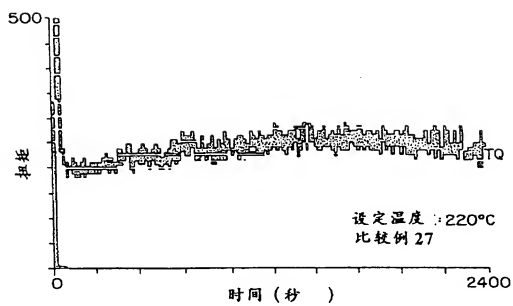


图.13

